



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 199 10 508 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
C 07 C 57/055  
B 01 J 23/887

DE 199 10 508 A 1

⑯ Aktenzeichen: 199 10 508.1  
⑯ Anmeldetag: 10. 3. 1999  
⑯ Offenlegungstag: 21. 9. 2000

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:  
Unverricht, Signe, Dr., 68169 Mannheim, DE;  
Arnold, Heiko, Dr., 68159 Mannheim, DE; Tenten,  
Andreas, Dr., 67487 Maikammer, DE; Hammon,  
Ulrich, Dr., 68165 Mannheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure

⑯ Ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zur Acrylsäure, bei dem man das Reaktionsgasausgangsgemisch mit einer Acroleinbelastung  $\geq 150$  Nl/l · h über einen Festbettkatalysator führt, der in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B untergebracht ist, wobei die Reaktionszone B auf einer höheren Temperatur als die Reaktionszone A gehalten wird.

DE 199 10 508 A 1

# DE 199 10 508 A 1

## Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20% seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis  $O_2 : C_3H_4O \geq 1$  enthält, so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und Vanadin enthaltendes Multimetallocid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acrylsäurebildung  $\geq 90$  mol-% betragen.

Das vorgenannte Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure ist allgemein bekannt (vgl. z. B. EP-A 714700 o. EP-A 700893, sowie die in diesen Schriften zitierte Literatur) und insbesondere als zweite 10 Oxidationsstufe bei der Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation ausgehend von Propen von Bedeutung. Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomeres, das als solches oder in Form eines Alkylesters zur Erzeugung von z. B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung findet.

Die Zielsetzung einer jeden katalytischen Festbettgasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure besteht grundsätzlich darin, eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) an Wertprodukt zu erzielen (das ist bei einer kontinuierlichen 15 Verfahrensweise die je Stunde und Volumen der verwendeten Katalysatorschüttung in Litern erzeugte Menge an Acrylsäure).

Es besteht deshalb generelles Interesse daran, die Gasphasenoxidation unter einer möglichst hohen Belastung der Katalysatorschüttung mit Acrolein (darunter wird die Menge an Acrolein in Normlitern (= NL; das Volumen in Liter, das die entsprechende Acroleinmenge bei Normalbedingungen, d. h., bei 25°C und 1 bar, einnehmen würde) verstanden, die als 20 Bestandteil des Reaktionsgasgemisches pro Stunde durch einen Liter an Katalysatorschüttung geführt wird) durchzuführen, ohne dabei den bei einmaligem Durchgang des Reaktionsausgangsgemisches durch die Katalysatorschüttung erfolgenden Umsatz an Acrolein sowie die Selektivität der damit einhergehenden Wertproduktbildung nennenswert zu beeinträchtigen.

25 Die Umsetzung des Vorgenannten wird durch die Tatsache beeinträchtigt, daß die Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure einerseits stark exotherm verläuft und andererseits von einer Vielfalt möglicher Parallel- und Folgereaktionen begleitet wird.

Mit zunehmender Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung muß, bei Verwirklichung der angestrebten Randbedingung eines im wesentlichen gleichbleibenden Acroleinumsatzes, daher davon ausgegangen werden, daß, infolge der erhöhten lokalen Wärmeproduktion die Selektivität der Wertproduktbildung abnimmt.

30 Die konventionellen Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, die dadurch charakterisiert sind, daß als ein Hauptbestandteil des inerten Verdünnungsgases Stickstoff und außerdem ein in einer Reaktionszone befindlicher und längs dieser Reaktionszone homogener, d. h., über die Katalysatorschüttung chemisch einheitlich zusammengesetzter, Festbettkatalysator verwendet und die Temperatur der Reaktionszone auf einem über die Reaktionszone einheitlichen Wert gehalten wird (unter Temperatur einer Reaktionszone wird hier die Temperatur der in der Reaktionszone befindlichen Katalysatorschüttung bei Ausübung des Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion verstanden; ist diese Temperatur innerhalb der Reaktionszone nicht konstant, so meint der Begriff Temperatur einer Reaktionszone hier den Zahlenmittelwert der Temperatur der Katalysatorschüttung längs der Reaktionszone), beschränken daher den anzuwendenden Wert der Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung auf Werte  $\leq 150$  NL Acrolein/l Katalysatorschüttung · h (vgl. z. B. EP-B 714700; dort beträgt die maximale angewandte Acroleinlast = 120 NL Acrolein/l · h).

Die EP-B 253409 und das zugehörige Äquivalent, die EP-B 257565, offenbaren, daß bei Verwendung eines inerten Verdünnungsgases das eine höhere molare Wärmekapazität als molekularer Stickstoff aufweist, der Anteil an Propen im Reaktionsgasausgangsgemisch einer zweistufigen gasphasenkatalytischen Oxidation von Propen zu Acrylsäure erhöht 45 werden kann. Nichtsdestotrotz liegt aber auch in den beiden vorgenannten Schriften die maximale realisierte Propenbelastung, und damit im wesentlichen automatisch auch eine bei direktem Durchgang des Produktgasgemisches der Proxenoxidationsstufe in die Acroleinoxidationsstufe nachfolgende Acroleinbelastung, der Katalysatorschüttung bei  $\leq 140$  NI Reaktand (Propen oder Acrolein)/l · h.

Lediglich in der EP-A 293224 wurden bisher Acroleinbelastungen oberhalb von 150 NI Acrolein/l · h realisiert. Dies 50 allerdings auf Kosten eines speziellen zu verwendenden inerten Verdünnungsgases, das völlig frei von molekularem Stickstoff ist. Nachteilig an diesem Verdünnungsgas ist insbesondere, daß es sich bei all seinen Bestandteilen, im Unterschied zu molekularem Stickstoff, um Wertprodukte handelt, die bei einer kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens in aufwendiger Weise aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wenigstens teilweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden müssen.

55 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein wie Eingangs definiertes Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, das eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure gewährleistet, ohne die Nachteile der Hochlastfahrweisen des Standes der Technik aufzuweisen.

Demgemäß wurde ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, bei dem man ein Acrolein, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20% seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis  $O_2 : C_3H_4O \geq 1$  enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und Vanadin enthaltendes Multimetallocid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acrylsäurebildung  $\geq 90$  mol-% betragen, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

65 a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Acrolein  $\geq 150$  NI Acrolein/l Katalysatorschüttung · h beträgt,  
b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B angeordneten Ka-

# DE 199 10 508 A 1

5  
talsatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 230 bis 270°C und die Temperatur der Reaktionszone B 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,  
c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A, B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und  
d) sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Acroleins von 55 bis 85 mol-% erstreckt.

10  
Bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone A bis zu einem Acroleinumsatz von 65 bis 80 mol-%. Außerdem liegt die Temperatur der Reaktionszone A mit Vorteil bei 245 bis 260°C. Die Temperatur der Reaktionszone B liegt vorzugsweise wenigstens 20°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A und beträgt vorteilhaft 265 bis 285°C.

15  
Je höher die Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B gewählt werden. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Verfahren aber nicht mehr als 40°C betragen. D. h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B kann erfindungsgemäß bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen.

20  
Im übrigen kann der auf den einfachen Durchgang bezogene Acroleinumsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren ≥ 92 mol-%, oder ≥ 94 mol-%, oder ≥ 96 mol-%, oder ≥ 98 mol-% und häufig sogar ≥ 99 mol-% betragen. Die Selektivität der Wertproduktbildung wird dabei regelmäßig ≥ 92 mol-%, bzw. ≥ 94 mol-%, häufig ≥ 95 mol-% oder ≥ 96 mol-% bzw. ≥ 97 mol-% betragen.

25  
In überraschender Weise gilt das Vorgenannte nicht nur bei Acroleinbelastungen der Katalysatorschüttung von ≥ 150 Nl/l · h oder von ≥ 160 Nl/l · h bzw. ≥ 170 Nl/l · h oder ≥ 175 Nl/l · h bzw. ≥ 180 Nl/l · h, sondern auch bei Acroleinbelastungen der Katalysatorschüttung von ≥ 185 Nl/l · h oder von ≥ 190 Nl/l · h bzw. ≥ 200 Nl/l · h oder ≥ 210 Nl/l · h sowie bei Belastungswerten ≥ 220 Nl/l · h oder ≥ 230 Nl/l · h bzw. ≥ 240 Nl/l · h oder ≥ 250 Nl/l · h.

30  
Dabei überrascht, daß vorgenannte Werte selbst dann erreichbar sind, wenn das erfindungsgemäß verwendete Inertgas zu ≥ 30 Vol.-%, oder zu ≥ 40 Vol.-%, oder zu 50 Vol.-%, oder zu ≥ 60 Vol.-%, oder zu ≥ 70 Vol.-%, oder zu ≥ 80 Vol.-%, oder zu ≥ 90 Vol.-%, oder zu ≥ 95 Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.

35  
In zweckmäßiger Weise wird das inerte Verdünnungsgas beim erfindungsgemäßen Verfahren zu 5 bis 20 Gew.-% aus H<sub>2</sub>O und zu 70 bis 90 Vol.-% aus N<sub>2</sub> bestehen.

40  
Außer den in dieser Schrift genannten Bestandteilen enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch normalerweise im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

45  
Bei Acroleinbelastungen oberhalb von 250 Nl/l · h wird für das erfindungsgemäße Verfahren die Mitverwendung von inertem (inerte Verdünnungsgase sollen generell solche sein, die sich beim einmaligen Durchgang zu weniger als 5%, bevorzugt zu weniger als 2% umsetzen) Verdünnungsgasen wie Propan, Ethan, Methan, Butan, Pentan, CO<sub>2</sub>, CO, Wasserdampf und/oder Edelgasen empfohlen. Selbstverständlich können diese Gase aber auch bereits bei geringeren Belastungen mitverwendet werden. Auch ist die Anwendung eines nur aus einem oder mehreren der vorgenannten Gase bestehenden Inertgas möglich. Ferner überrascht, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit einer über beide Reaktionszonen betrachtet homogenen, d. h., chemisch einheitlichen, Katalysatorschüttung durchgeführt werden kann, ohne in nennenswertem Umfang Umsatz- und/oder Selektivitätseinbußen zu erleiden.

50  
Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Acroleinbelastung den Wert von 600 Nl/l · h nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Acroleinbelastungen beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten ≤ 300 Nl/l · h, häufig bei Werten ≤ 250 Nl/l · h.

55  
Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl unterhalb von Normaldruck (z. B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1 bis 3 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck 100 bar nicht überschreiten.

60  
Das molare Verhältnis von O<sub>2</sub> : Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch muß erfindungsgemäß ≥ 1 betragen. Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten ≤ 3 liegen. Häufig beträgt das molare Verhältnis von O<sub>2</sub> : Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch erfindungsgemäß 1 bis 2 bzw. 1 bis 1,5.

65  
Als Quelle für den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen molekularen Sauerstoff kommt sowohl Luft, als auch an molekularem Stickstoff entreicherte Luft (z. B. ≥ 90 Vol.-% O<sub>2</sub>, ≤ 10 Vol.-% N<sub>2</sub>) in Betracht.

70  
Der Acroleinanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch kann erfindungsgemäß z. B. bei Werten von 3 bis 15 Vol.-%, häufig bei 4 bis 10 Vol.-% bzw. 5 bis 8 Vol.-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

75  
Häufig wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Acrolein : Sauerstoff : Wasserdampf : Inertgas-Volumenverhältnis (Nl) von 1 : (1 bis 3) : (0 bis 20) : (3 bis 30), vorzugsweise von 1 : (1 bis 3) : (0,5 bis 10) : (7 bis 8) ausführen.

80  
Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren Acrolein eingesetzt, das durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen erzeugt wurde. In der Regel werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase dieser Propenoxidation ohne Zwischenreinigung eingesetzt, weshalb das erfindungsgemäße Reaktionsgasausgangsgemisch auch geringe Mengen von z. B. nicht umgesetztem Propen oder von Nebenprodukten der Propenoxidation enthalten kann. Normalerweise muß dabei dem Produktgasgemisch der Propenoxidation noch der für die Acroleinoxidation erforderliche Sauerstoff zugesetzt werden.

85  
Mit Vorteil wird eine solche dem erfindungsgemäßen Verfahren vorausgehende gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrolein in Analogie zum erfindungsgemäßen Verfahren so durchgeführt, daß man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20% seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis O<sub>2</sub> : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ≥ 1 enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen ≥ 90 mol-% betragen, das dadurch

# DE 199 10 508 A 1

gekennzeichnet ist,

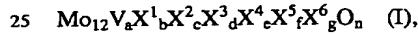
5 a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Propen  $\geq 160 \text{ Nl}$  Propen/l Katalysatorschüttung  $\cdot \text{h}$  beträgt,  
b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A', B' angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A' 300 bis 330°C und die Temperatur der Reaktionszone B' 300 bis 365°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A' liegt,  
10 c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A', B' in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und  
d) sich die Reaktionszone A' bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt.

Als Katalysatoren für die vorgenannte gasphasenkatalytische Propenoxidation kommen insbesondere jene der EP-A 15565, der EP-A 575897, der DE-A 197 46 210 und der DE-A 198 55 913 in Betracht.

15 Als Festbettkatalysatoren für die erfindungsgemäße gasphasenkatalytische Acroleinoxidation kommen alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo und V enthaltendes Multimetallocloid ist. Solchermaßen geeignete Multimetallocloidkatalysatoren können beispielsweise der US-A 3 775 474, der US-A 3954855, der US-A 3893951 und der US-A 4339355 entnommen werden. Ferner eignen sich in besonderer Weise die Multimetallocidmassen der EP-A 427508, der DE-A 29 09 671, der DE-C 31 51 805, der DE-AS 26 26 887, der DE-A 43 02 991, der EP-A 700893, 20 der EP-A 714700 und der DE-A 197 36 105.

Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang die beispielhaften Ausführungsformen der EP-A 714700 sowie der DE-A 197 36 105.

Eine Vielzahl der erfindungsgemäß geeigneten Multimetallocidaktivmassen lässt sich unter der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

$\text{X}^1 = \text{W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce},$

$\text{X}^2 = \text{Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn},$

30  $\text{X}^3 = \text{Sb und/oder Bi},$

$\text{X}^4 = \text{eines oder mehrere Alkalimetalle},$

$\text{X}^5 = \text{eines oder mehrere Erdalkalimetalle},$

$\text{X}^6 = \text{Si, Al, Ti und/oder Zr},$

a = 1 bis 6,

35 b = 0,2 bis 4,

c = 0,5 bis 18,

d = 0 bis 40,

e = 0 bis 2,

f = 0 bis 4,

40 g = 0 bis 40 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, subsummieren.

Bevorzugte Ausführungsformen innerhalb der aktiven Multimetallocide I sind jene, die von nachfolgenden Bedeutungen der Variablen der allgemeinen Formel I erfasst werden:

45  $\text{X}^1 = \text{W, Nb, und/oder Cr},$

$\text{X}^2 = \text{Cu, Ni, Co, und/oder Fe},$

$\text{X}^3 = \text{Sb},$

$\text{X}^4 = \text{Na und/oder K},$

$\text{X}^5 = \text{Ca, Sr und/oder Ba},$

50  $\text{X}^6 = \text{Si, Al, und/oder Ti},$

a = 2,5 bis 5,

b = 0,5 bis 2,

c = 0,5 bis 3,

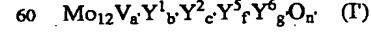
d = 0 bis 2,

55 e = 0 bis 0,2,

f = 0 bis 1 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird.

Ganz besonders bevorzugte Multimetallocide I sind jedoch jene der allgemeinen Formel I'



mit

$\text{Y}^1 = \text{W und/oder Nb},$

$\text{Y}^2 = \text{Cu und/oder Ni},$

65  $\text{Y}^5 = \text{Ca und/oder Sr},$

$\text{Y}^6 = \text{Si und/oder Al},$

a' = 2 bis 4,

b' = 1 bis 1,5,

# DE 199 10 508 A 1

c' = 1 bis 3,

f = 0 bis 0,5

g' = 0 bis 8 und

n' = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elementen in I bestimmt wird.

Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidaktivmassen (I) sind in sich bekannter, z. B. in der DE-A 43 35 973 oder in der EP-A 714700 offenbarer, Weise erhältlich.

Prinzipiell können erfindungsgemäß geeignete Multimetalloxidaktivmassen, insbesondere solche der allgemeinen Formel I, in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trocken-  
10 gemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 600°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z. B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z. B. Gemische aus Inertgas und reduzierenden Gasen wie H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, Methan und/oder Acrolein oder die genannten reduzierend wirkenden Gase für sich) durchgeführt werden. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktivmassen I kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen I kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form.

Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühgetrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z. B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z. B. Graphit oder Stearinäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z. B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulvelförmigen Aktivmasse oder ihrer pulvelförmigen, noch nicht calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z. B. aus der DE-A 29 09 671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist.

Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z. B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgebrachten Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauhigkeit, z. B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm × 3 mm × 4 mm (Außendurchmesser × Länge × Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel II,

[D]<sub>p</sub>[E]<sub>q</sub> (II),

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

D = Mo<sub>12</sub>V<sub>a</sub>Z<sup>1</sup><sub>b</sub>·Z<sup>2</sup><sub>c</sub>·Z<sup>3</sup><sub>d</sub>·Z<sup>4</sup><sub>e</sub>·Z<sup>5</sup><sub>f</sub>·Z<sup>6</sup><sub>g</sub>O<sub>x</sub>,

E = Z<sup>7</sup><sub>12</sub>Cu<sub>b</sub>H<sub>c</sub>O<sub>y</sub>,

Z<sup>1</sup> = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,

Z<sup>2</sup> = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,

Z<sup>3</sup> = Sb und/oder Bi,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

65

60

# DE 199 10 508 A 1

$Z^4$  = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H,

$Z^5$  = Mg, Co, Sr und/oder Ba,

$Z^6$  = Si, Al, Ti und/oder Zr,

$Z^7$  = Mo, W, V, Nb und/oder Ta,

5 a" = 1 bis 8,

b" = 0,2 bis 5,

c" = 0 bis 23,

d" = 0 bis 50,

e" = 0 bis 2,

10 f" = 0 bis 5,

g" = 0 bis 50,

h" = 4 bis 30,

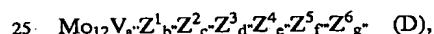
i" = 0 bis 20 und

x", y" = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und

15 p, q = von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis  $p/q$  160 : 1 bis 1 : 1 beträgt, und die dadurch erhältlich sind, daß man eine Multimetallocidmasse E



20 in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in eine wässrige Lösung, eine wässrige Suspension oder in ein feinteiliges Trockengemisch von Quellen der Elemente Mo, V,  $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6$ , die die vorgenannten Elemente in der Stöchiometrie D



enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis p : q einarbeitet, die dabei gegebenenfalls resultierende wässrige Mischung trocknet, und die so gegebene trockene Vorläufermasse vor oder nach ihrer Trocknung zur gewünschten Katalysatorgeometrie bei Temperaturen von 250 bis 600°C calciniert.

30 Bevorzugt sind die Multimetallocidmassen II, bei denen die Einarbeitung der vorgebildeten festen Ausgangsmasse 1 in eine wässrige Ausgangsmasse 2 bei einer Temperatur  $\leq 70^\circ C$  erfolgt. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung von Multimetallocidmassen II-Katalysatoren enthalten z. B. die EP-A 668104, die DE-A 197 36 105 und die DE-A 195 28 646.

35 Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetallocidmassen II-Katalysatoren das bei den Multimetallocidmassen I-Katalysatoren Gesagte.

In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Zweizonenrohrbündelreaktor. Eine bevorzugt Variante eines erfindungsgemäß einsetzbaren Zweizonenrohrbündelreaktors offenbart die DE-C 28 30 765. Aber auch die in der DE-C 25 13 405, der US-A 3147084, der DE-A 22 01 528 und der DE-A 29 03 582 offenbarten Zweizonenrohrbündelreaktoren sind für eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet.

40 D. h., in einfacher Weise befindet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysator in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors und um die Metallrohre werden zwei voneinander im wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel Salzsäure, geführt. Der Rohrabschnitt, über den sich das jeweilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfindungsgemäß eine Reaktionszone.

45 D. h. in einfacher Weise umströmt ein Salzbad A diejenigen Abschnitte der Rohre (die Reaktionszone A), in welchem sich die oxidative Umsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes im Bereich von 55 bis 85 mol.-% vollzieht und ein Salzbad B umströmt den Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone B), in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes von wenigstens 90 mol.-% vollzieht (bei Bedarf können sich an die erfindungsgemäß anzuwendenden Reaktionszonen A, B weitere Reaktionszonen anschließen, die auf individuellen Temperaturen gehalten werden).

50 Anwendungstechnisch zweckmäßig umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren keine weiteren Reaktionszonen. D. h., das Salzbad B umströmt zweckmäßig den Abschnitt der Rohre, in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zu einem Umsatzwert von  $\geq 92$  mol.-%, oder  $\geq 94$  mol.-%, oder  $\geq 96$  mol.-%, oder  $\geq 98$  mol.-%, und häufig sogar  $\geq 99$  mol.-% oder mehr vollzieht.

55 Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone B hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone A. Die Temperatur des Heißpunktmaximums der Reaktionszone B liegt normalerweise unterhalb der Heißpunktmaximaltemperatur der Reaktionszone A.

60 Die beiden Salzbäder A, B können erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktionsgasmisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch in der Reaktionszone A eine Gleichströmung und in der Reaktionszone B eine Gegenströmung (oder umgekehrt) angewandt werden.

65 Selbstverständlich kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung der Salzsäure noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelne Reaktionszone einem wie in der EP-A 700714 oder in der EP-A 700893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.

Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgas ausgangsgemisch der Katalysatorbeschickung auf die Reaktionstemperatur vorwärmst zugeführt.

# DE 199 10 508 A 1

Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 22 bis 26 mm. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15 000 bis 30 000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40 000 liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentralen Innenachsen von zueinander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. EP-B 468290).

Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen der Stromführung in den Zweizonenrohrbündelreaktoren die Fließgeschwindigkeit innerhalb der beiden erforderlichen Wärmeaustauschmittelkreisläufe so gewählt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Reaktionszone bis zur Austrittsstelle aus der Reaktionszone um 0 bis 15°C ansteigt. D. h., das vorgenannte  $\Delta T$  kann erfundungsgemäß 1 bis 10°C, oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A beträgt erfundungsgemäß normalerweise 230 bis 270°C. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B beträgt erfundungsgemäß normalerweise einerseits 250°C bis 300°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens 10°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels.

Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B wenigstens wenigstens 20° oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in die Reaktionszone A bzw. B kann erfundungsgemäß somit bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen. Normalerweise wird die vorgenannte Temperatur aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung beim erfundungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B sein. Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur in die Reaktionszone A bei 245 bis 260°C und die Eintrittstemperatur in die Reaktionszone B bei 265 bis 285°C.

Selbstverständlich können beim erfundungsgemäßen Verfahren die beiden Reaktionszonen A, B auch in räumlich voneinander getrennten Rohrbündelreaktoren realisiert sein. Bei Bedarf kann zwischen den bei den Reaktionszonen A, B auch ein Wärmetauscher angebracht werden. Selbstredend können die beiden Reaktionszonen A, B auch als Wirbelbett gestaltet werden.

Ferner können beim erfundungsgemäßen Verfahren auch Katalysatorschüttungen verwendet werden, deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches kontinuierlich, abrupt oder stufenförmig zunimmt (dies kann z. B. durch Verdünnung mit Inertmaterial oder Variation der Aktivität des Multimetallocids bewirkt werden).

Ebenso können für die beschriebene Zweizonenfahrtweise auch die in der EP-A 293224 und in der EP-B 257565 empfohlenen inerten Verdünnungsgase (z. B. nur Propan, oder nur Methan etc.) eingesetzt werden. Letzteres bei Bedarf auch kombiniert mit einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches abnehmenden volumenspezifischen Aktivität der Katalysatorschüttung.

Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, daß für eine Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch der in der DE-AS 22 01 528 beschriebene Zweizonenrohrbündelreaktortyp verwendet werden kann, der die Möglichkeit beinhaltet, vom heißeren Wärmeaustauschmittel der Reaktionszone B eine Teilmenge an die Reaktionszone A abzuführen, um gegebenenfalls ein Anwärmen eines kalten Reaktionsgasausgangsgemisches oder eines kalten Kreisgases zu bewirken.

Das erfundungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine kontinuierliche Durchführung. Es überrascht, daß es bei einmaligem Durchgang eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute der Wertproduktbildung ermöglicht, ohne gleichzeitig die Selektivität der Wertproduktbildung nennenswert zu beeinträchtigen. Vielmehr wird in der Regel tendenziell sogar eine erhöhte Selektivität der Wertproduktbildung beobachtet. Letzteres ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das erfundungsgemäße Verfahren aufgrund der im Bereich des erhöhten Acroleinumsatzes vorliegenden erhöhten Temperaturen eine geringere Readsorption der gebildeten Acrylsäure an den Festbettkatalysator bedingt.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Katalysatorlebensdauer beim erfundungsgemäßen Verfahren trotz der extremen Katalysatorbeladung mit Reaktanden im vollen Umfang zu befriedigen vermag.

Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren wird keine reine Acrylsäure sondern ein Gemisch erhalten, von dessen Nebenkomponenten die Acrylsäure in an sich bekannter Weise (z. B. rektifikativ und/oder kristallisativ) abgetrennt werden kann. Nicht umgesetztes Acrolein, Propen sowie verwendetes und/oder im Verlauf der Reaktion gebildetes inertes Verdünnungsgas können in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Bei einer zweistufigen, von Propen ausgehenden Gasphasenoxidation erfolgt die Rückführung zweckmäßigerweise in die erste Oxidationsstufe. Natürlich kann die erfundungsgemäße Zweizonenfahrtweise bei Bedarf auch im Fall konventioneller Propenlasten angewendet werden.

Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# DE 199 10 508 A 1

$$Umsatz U_A \text{ an Acrolein (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}}{\text{Molzahl eingesetztes Acrolein}} \times 100$$

5

$$10 \text{ Selektivität } S_A \text{ der Acrylsäurebildung (\%)} = \frac{\text{Molzahl Acrolein umgesetzt zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}} \times 100$$

$$15 \text{ Verweilzeit (sec.)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Menge Reaktions-gasausgangsgemisch (l/h)}} \times 3600$$

20

## Beispiele

### a) Katalysatorherstellung

#### 1. Herstellung der katalytisch aktiven Oxidmasse $Mo_{12}V_3W_{1,2}Cu_{2,4}O_n$

190 g Kupfer(II)acetatmonohydrat wurden in 2700 g Wasser zu einer Lösung I gelöst. In 5500 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 860 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat, 143 g Ammoniummetavanadat und 126 g Ammoniumparawolframatheptahydrat zu einer Lösung II gelöst. Anschließend wurde die Lösung I auf einmal in die Lösung II eingegliedert und anschließend soviel einer 25gew.-%igen wäßrigen  $NH_3$ -Lösung zugesetzt, bis wieder eine Lösung entstand. Diese wurde bei einer Austrittstemperatur von 110°C sprühgetrocknet. Das resultierende Sprühpulver wurde je kg Pulver mit 0,25 kg einer 30gew.-%igen wäßrigen Essigsäurelösung mit einem Kneter der Fa. Werner & Pfeiderer vom Typ ZS1-80 verknnetet und anschließend bei einer Temperatur von 110°C während 10 h im Trockenschrank getrocknet.

700 g des so erhaltenen Katalysatorvorläufers wurden in einem Luft/Stickstoffgemisch [(200 l  $N_2$ /15 l Luft)/h] in einem Drehrohrofen (50 cm lang, 12 cm Innendurchmesser) calciniert. Im Rahmen der Calcination wurde die Knetmasse zunächst innerhalb von einer Stunde von Raumtemperatur (ca. 25°C) kontinuierlich auf 325°C erhitzt. Anschließend wurde während 4 h auf dieser Temperatur gehalten. Dann wurde innerhalb von 15 min auf 400°C erwärmt, bei dieser Temperatur während 1 h gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das calcinierte katalytisch aktive Material wurde zu einem feinteiligen Pulver gemahlen, von dem 50% der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 10  $\mu m$  passierten und dessen Anteil an Partikel mit einer Längstausdehnung oberhalb von 50  $\mu m$  weniger als 1% betrug.

### b) Schalenkatalysatorherstellung

28 kg ringförmiger Trägerkörper (7 mm Außendurchmesser, 3 mm Länge, 4 mm Innendurchmesser, Steatit, mit einer Oberflächenrauhigkeit  $R_z$  gemäß EP-B 714700 von 45  $\mu m$  und mit einem auf das Volumen der Trägerkörper bezogenen Porengeamtvolume  $\leq 1$  Vol.-%, Hersteller: Caramtec DE) wurden in einem Dragierkessel (Neigungswinkel 90°; Hicoater der Fa. Lödige, DE) von 200 l Innenvolumen gefüllt. Anschließend wurde der Dragierkessel mit 16 U/min in Rotation versetzt. Über eine Düse wurden innerhalb von 25 min 2000 g einer aus 75 Gew.-%  $H_2O$  und 25 Gew.-% Glycerin bestehenden wäßrigen Lösung auf die Trägerkörper aufgesprührt. Gleichzeitig wurden im selben Zeitraum 7 kg des katalytisch aktiven Oxidpulvers aus a) über eine Schüttelrinne außerhalb des Sprühkegels der Zerstäuberdüse kontinuierlich zudosiert. Während der Beschichtung wurde das zugeführte Pulver vollständig auf die Oberfläche der Trägerkörper aufgenommen, eine Agglomeration der feinteiligen oxidischen Aktivmasse wurde nicht beobachtet. Nach beendeter Zugabe von Pulver und wäßriger Lösung wurde bei einer Drehgeschwindigkeit von 2 Umdrehungen/min 20 min. 110°C heiße Luft in den Dragierkessel geblasen. Anschließend wurde noch 2 h bei 250°C in ruhender Schüttung (Hordenofen) unter Luft getrocknet. Es wurden ringförmige Schalenkatalysatoren erhalten, deren Anteil an oxidischer Aktivmasse, bezogen auf die Gesamtmasse, 20 Gew.-% betrug. Die Schalendicke lag, sowohl über die Oberfläche eines Trägerkörpers als auch über die Oberfläche verschiedener Trägerkörper betrachtet, bei  $230 \pm 25 \mu m$ .

60

### b) Gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure

#### 1. Beschickung des Reaktionsrohres

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser, Länge: 439 cm, sowie ein in der Reaktionsrohrmitte zentriertes Thermo-Rohr (4 mm Außendurchmesser) zur Aufnahme eines Thermoelements mit dem die Temperatur im Reaktionsrohr ermittelt werden kann) wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (44 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 30 cm mit einer rauhe Oberfläche aufweisenden Steatit-

# DE 199 10 508 A 1

kugeln (4 bis 5 mm Durchmesser; Inertmaterial zum Erwärmen des Reaktionsgasausgangsgemisches) und anschließend auf einer Länge von 300 cm mit den in a) hergestellten Schalenkatalysatorringen beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit den vorgenannten Steatikugeln als Nachschüttung abgeschlossen wurde. Die verbleibenden 35 cm Kontaktrohr wurden leer belassen.

Der Teil des Reaktionsrohres, der mit Feststoff beschickt war, wurde mittels 12 zylinderförmig um das Rohr aufgegossenen Aluminium-Blöcken von je 30 cm Länge thermostatisiert (Vergleichsversuche mit einem entsprechenden mittels eines stickstoffgeperlten Salzbades beheizten Reaktionsrohr zeigten, daß die Aluminiumblock-Thermostatisierung eine Salzbad-Thermostatisierung zu simulieren vermag). Die ersten sechs Aluminiumblöcke in Strömungsrichtung definierten eine Reaktionszone A und die verbleibenden sechs Aluminiumblöcke definierten eine Reaktionszone B. Die an Feststoff freien Enden des Reaktionsrohres wurden mit unter Druck befindlichem Wasserdampf auf 220°C gehalten.

Das vorstehend beschriebene Reaktionsrohr wurde mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der nachfolgenden Zusammensetzung kontinuierlich beschickt, wobei die Belastung und die Thermostatisierung des Reaktionsrohres variiert wurden:

5  
5,5 Vol.-% Acrolein,  
0,3 Vol.-% Propen,  
6,0 Vol.-% molekularer Sauerstoff,  
0,4 Vol.-% CO,  
0,8 Vol.-% CO<sub>2</sub>,  
9,0 Vol.-% Wasser und  
78,0 Vol.-% molekularer Stickstoff.

10

15

20

Dem Produktgasgemisch wurde am Reaktionsrohrausgang eine kleine Probe für die gaschromatographische Analyse entnommen. Am Ende der Reaktionszone A befand sich ebenfalls eine Analysenstelle.

Die in Abhängigkeit von der gewählten Acroleinbelastung und der gewählten Aluminium-Thermostatisierung erzielten Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle 1.

15  
T<sub>A</sub> steht für die Temperatur der Aluminiumblöcke in der Reaktionszone A und T<sub>B</sub> steht für die Temperatur der Aluminiumblöcke in der Reaktionszone B.

25

U<sub>AA</sub> ist der Acroleinumsatz am Ende der Reaktionszone A und U<sub>AE</sub> ist der Acroleinumsatz am Reaktionsrohrausgang. S<sub>AE</sub> ist die Selektivität der Acrylsäurebildung am Reaktionsrohrausgang und RZA<sub>A</sub> ist die Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure am Reaktionsrohrausgang.

30  
Abschließend sei festgehalten, daß anstelle der im Beispiel verwendeten Katalysatorschüttung auch eine entsprechende Schüttung gemäß Beispiel 3 der DE-A 197 36 105 verwendet werden kann.

35

40

45

50

55

60

65

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Tabelle 1

Acroleinbelastung [Nl Acrolein/1·h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	U <sub>AA</sub> (%)	U <sub>AE</sub> (%)	S <sub>AE</sub> (%)	RZAA (g/1·h)
87	255	255	91,5	99,2	95,7	265
113	262	262	91,7	99,3	95,3	345
150	267	267	93,2	99,3	95,0	452
150	254	271	76,1	99,3	95,8	457
171	255	276	73,2	99,3	95,7	523

Erhöht man die Acroleinlast auf Werte > 175 Nl Acrolein/1·h, so erhält man die Ergebnisse gemäß Tabelle 2.

Tabelle 2

Acroleinbelastung [Nl Acrolein/1·h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	U <sub>AA</sub> (%)	U <sub>AE</sub> (%)	S <sub>AE</sub> (%)	RZAA (g/1·h)
190	257	281	78,2	99,3	95,7	579
210	257	286	71,7	99,3	95,6	640

# DE 199 10 508 A 1

## Patentansprüche

1. Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, bei dem man ein Acrolein, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20% seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis  $O_2 : C_3H_4O \geq 1$  enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und Vanadin enthaltendes Multimetallocid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acrylsäurebildung  $\geq 90$  mol-% betragen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Acrolein  $\geq 150$  Nl Acrolein/l Katalysatorschüttung  $\cdot h$  beträgt,
- b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 230 bis 270°C und die Temperatur der Reaktionszone B 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,
- c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A, B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und
- d) sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Acroleins von 55 bis 85 mol-% erstreckt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Acroleins von 65 bis 80 mol-% erstreckt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B wenigstens 20°C oberhalb der Reaktionszone A liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone A 245 bis 260°C beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 265 bis 285°C beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 94$  mol-% beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität der Acrylsäurebildung  $\geq 94$  mol-% beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung  $\geq 160$  Nl/l  $\cdot h$  beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung  $\geq 170$  Nl/l  $\cdot h$  beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas zu  $\geq 40$  Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas Wasserdampf umfaßt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas  $CO_2$  und/oder  $CO$  umfaßt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Arbeitsdruck von 0,5 bis 3 bar durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis  $O_2 : Acrolein$  im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 bis 2 beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Sauerstoffquelle Luft mitverwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Acroleingehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 3 bis 15 Vol.-% beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Acroleingehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 5 bis 8 Vol.-% beträgt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetallocid der allgemeinen Formel I



55

mit

$X^1 = W, Nb, Ta, Cr$  und/oder  $Ce$ ,

$X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn$  und/oder  $Zn$ ,

$X^3 = Sb$  und/oder  $Bi$ ,

$X^4 =$  eines oder mehrere Alkalimetalle,

$X^5 =$  eines oder mehrere Erdalkalimetalle,

$X^6 = Si, Al, Ti$  und/oder  $Zr$ ,

$a = 1$  bis 6,

$b = 0,2$  bis 4,

$c = 0,5$  bis 18,

$d = 0$  bis 40,

$e = 0$  bis 2,

$f = 0$  bis 4,

60

65

# DE 199 10 508 A 1

g = 0 bis 40 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetallocid der allgemeinen Formel II

5 [D]<sub>p</sub>[E]<sub>q</sub> (II),

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10 D = Mo<sub>12</sub>V<sub>a</sub>·Z<sup>1</sup><sub>b</sub>·Z<sup>2</sup><sub>c</sub>·Z<sup>3</sup><sub>d</sub>·Z<sup>4</sup><sub>e</sub>·Z<sup>5</sup><sub>f</sub>·Z<sup>6</sup><sub>g</sub>·O<sub>x</sub>·,

E = Z<sup>7</sup><sub>12</sub>Cu<sub>h</sub>H<sub>i</sub>·O<sub>y</sub>·,

Z<sup>1</sup> = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,

Z<sup>2</sup> = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,

Z<sup>3</sup> = Sb und/oder Bi,

15 Z<sup>4</sup> = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H,

Z<sup>5</sup> = Mg, Co, Sr und/oder Ba,

Z<sup>6</sup> = Si, Al, Ti und/oder Zr,

Z<sup>7</sup> = Mo, W, V, Nb und/oder Ta,

a" = 1 bis 8,

20 b" = 0,2 bis 5,

c" = 0 bis 23,

d" = 0 bis 50,

e" = 0 bis 2,

f" = 0 bis 5,

25 g" = 0 bis 50,

h" = 4 bis 30,

i" = 0 bis 20 und

x", y" = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und

30 p, q = von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis p/q 160 : 1 bis 1 : 1 beträgt, und die dadurch erhältlich sind, daß man eine Multimetallocidmasse (E)

Z<sup>7</sup><sub>12</sub>Cu<sub>h</sub>H<sub>i</sub>·O<sub>y</sub>· (E),

35 in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Lösung, eine wäßrige Suspension oder in ein feinteiliges Trockengemisch von Quellen der Elemente Mo, V, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup>, Z<sup>5</sup>, Z<sup>6</sup>, die die vorgenannten Elemente in der Stöchiometrie D

Mo<sub>12</sub>V<sub>a</sub>·Z<sup>1</sup><sub>b</sub>·Z<sup>2</sup><sub>c</sub>·Z<sup>3</sup><sub>d</sub>·Z<sup>4</sup><sub>e</sub>·Z<sup>5</sup><sub>f</sub>·Z<sup>6</sup><sub>g</sub>· (D),

40 enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis p : q einarbeitet, die dabei gegebenenfalls resultierende wäßrige Mischung trocknet, und die so erhaltene trockene Vorläufermasse vor oder nach ihrer Trocknung zur gewünschten Katalysatorgeometrie bei Temperaturen von 250 bis 600°C calciniert.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschüttung ringförmige Katalysatoren umfaßt.

45 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschüttung kugelförmige Katalysatoren umfaßt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem Zweizonenrohrbündelreaktor durchgeführt wird.

50

55

60

65